M. Eugène Plaver

souvenir d'amitié

A. [illegible]



RECHERCHES

SUR LA CONSTITUTION

DES

ACIDES DU PHOSPHORE;

Par M. Adolphe WURTZ.

(Extrait des *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI.)

J'ai entrepris une série de recherches sur la constitution des acides du phosphore. Le résultat le plus général de mon travail, c'est que les acides hypophosphoreux et phosphoreux renferment, au nombre de leurs éléments, une certaine quantité d'hydrogène qui n'est pas susceptible d'être remplacé par un métal. En adoptant les idées dualistiques, on pourrait admettre que les acides du phosphore, considérés à l'état anhydre, dérivent tous d'un même type, représenté dans sa forme la plus simple par l'acide phosphorique anhydre, ou par le perchlorure de phosphore. L'acide

phosphoreux serait de l'acide phosphorique dans lequel 1 équivalent d'oxygène est remplacé par de l'hydrogène; et dans l'acide hypophosphoreux ce seraient 2 molécules d'hydrogène qui auraient pris la place de 2 molécules d'oxygène.

Le résultat que je viens d'énoncer n'est pas une spéculation purement théorique; il découle d'une manière naturelle des expériences nombreuses que j'ai entreprises. Elles ont eu pour objet l'analyse des hypophosphites, celle des phosphites, et l'étude de quelques combinaisons organiques dans lesquelles j'ai pu introduire de l'acide phosphoreux.

Je partagerai donc ce Mémoire en trois parties. Dans la première, je donnerai la suite de mes recherches sur les hypophosphites. La seconde aura pour objet l'étude de l'acide phosphoreux et des phosphites; enfin, dans la troisième, je décrirai les produits de la réaction du protochlorure de phosphore sur les alcools; c'est-à-dire l'acide éthérophosphoreux, l'acide amylophosphoreux et l'éther amylophosphoreux.

Ce travail m'a occupé pendant une année entière au laboratoire particulier de M. Dumas. C'est à l'appui et aux bienveillants conseils de cet illustre savant que je dois d'avoir pu entreprendre et terminer mes recherches. Je saisis avec bonheur cette occasion pour lui offrir un témoignage public de ma vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

Acide hypophosphoreux.

Dans un travail antérieur (1), j'ai communiqué les analyses de quelques hypophosphites. J'ai reconnu que ces sels

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII, page 35.

étaient combinés d'une manière très-intime aux éléments de 2 équivalents d'eau, et j'ai été conduit à admettre que cette eau entrait dans la composition de l'acide hypophosphoreux lui-même. Cette vue théorique ayant été rejetée par MM. Berzelius et Henri Rose, j'ai dû reprendre mes expériences, et je viens aujourd'hui compléter mon premier travail, en présentant les analyses d'un plus grand nombre d'hypophosphites.

J'ai préparé presque tous ces sels par double décomposition avec les sulfates solubles et l'hypophosphite de baryte. Le moyen le plus économique de se procurer ce dernier sel consiste, comme je l'ai indiqué dans mon premier travail, à faire bouillir une solution de sulfure de barium avec du phosphore, jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. Il peut arriver, si l'ébullition a été prolongée assez longtemps, que le sulfure soit décomposé presque entièrement, et qu'il n'en reste qu'un léger excès facile à éliminer à l'aide du carbonate de plomb. Quelquefois cependant l'excès de sulfure est plus considérable; il convient alors de s'en débarrasser en ajoutant avec précaution, dans la liqueur filtrée et chaude, de petites quantités d'acide sulfurique, tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Si la liqueur devenait acide, il faudrait la neutraliser, avant l'évaporation, avec un peu de carbonate de baryte.

Hypophosphite de potasse.

J'ai préparé ce sel par double décomposition avec l'hypo phosphite de baryte et le sulfate de potasse. La solution aqueuse a été évaporée à siccité, et le résidu, repris par l'alcool chaud, a laissé déposer l'hypophosphite de potasse par le refroidissement. Les cristaux de ce sel sont des tables hexagonales résultant de la double troncature d'un rhomboèdre. Ils sont très-déliquescents, très-solubles dans l'alcool faible, moins solubles dans l'alcool absolu, et insolubles dans l'éther. Ils ne perdent pas d'eau à 100 degrés.

I. 0gr,668 de ce sel bien sec, dissous dans l'eau et oxydés par un courant de chlore, ont été traités par le bichlorure de platine. On a obtenu, après l'évaporation et le lavage à l'alcool, 1,5755 de chlorure double de platine et de potassium.

II. 0gr,468 du même sel ont fourni 1,0925 de chlorure double de platine et de potassium.

III. 0gr,819 du même sel brûlés par l'oxyde de cuivre ont fourni 0,142 d'eau.

Ces analyses donnent, pour la composition de l'hypophosphite de potasse,

	I.	II.	III	Calcul.
Potasse.........	45,59	45,12	"	44,86
Eau............	"	"	17,33	17,21

ce qui s'accorde avec la formule



$$PO, KO, 2HO = PH^2O^4, KO$$

Je ferai remarquer ici que, dans tous mes calculs, j'ai adopté, pour le poids atomique du phosphore, le nombre 400, récemment déterminé par M. Pelouze.

Hypophosphite d'ammoniaque.

Ce sel a été préparé comme le précédent. Il cristallise en grandes lames irrégulièrement hexagonales; il est moins déliquescent que le sel de potasse, et inaltérable à 100 degrés. Vers 200 degrés, il fond en un liquide transparent sans perdre de l'eau, et se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Ce n'est qu'à 240 degrés qu'il se décompose, en laissant dégager, comme les autres hypophosphites, un peu d'eau et de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

I. 0gr,2785 de ce sel, dissous et traités par une solution alcoolique de chlorure de platine, ont fourni 0,7415 de chlorure de platine ammoniacal.

II. 0gr,4055 de ce même sel ont fourni 1,055 de chlorure de platine ammoniacal. On a eu soin d'éviter la réaction du chlorure de platine excédant en ajoutant un peu d'acide nitrique et en filtrant rapidement.

III. 0gr,536 du même échantillon, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,349 d'eau.

IV. 0gr,3275 du même échantillon ont donné 0,2135 d'eau.

Ces nombres étant traduits en centièmes, on trouve :

	I	II	III.	IV.	Calcul.
Ammoniaque...	20,48	20,01	"	"	20,29
Eau..........	"	"	65,11	65,19	64,16

Le sel étant déliquescent, il n'est pas étonnant que l'analyse ait donné un petit excès d'eau. Les nombres précédents s'accordent avec la formule



$$PO, H^3 Az\, 3HO = PH^2 O^3, H^4 Az O.$$

Hypophosphite de strontiane.

Ce sel a été préparé, comme celui de baryte, en faisant bouillir une dissolution de sulfure de strontium avec du phosphore, et décomposant l'excès de sulfure par du carbonate de plomb ou par l'acide sulfurique ajouté en quantité suffisante pour rendre la liqueur légèrement acide. Par l'évaporation, l'hypophosphite de strontiane cristallise en mamelons formés par de petites lames juxtaposées autour d'un centre commun. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, et ne perdent pas d'eau à 100 degrés. Ils sont très-solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool.

I. $0^{gr},6715$ de ce sel ont fourni 0,5605 de sulfate de strontiane.

II. $0^{gr},743$ de ce sel ont donné 0,619 de sulfate.

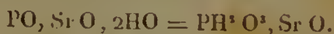
III. $0^{gr},751$ de ce sel, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont fourni 0,1245 d'eau.

IV. $0^{gr},984$ du même sel ont donné 0,16,5 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	IV	Calcul
Strontiane......	47,04	46,95	"	"	47,16
Eau..........	"	"	16,58	16,41	16,38

nombres qui conduisent à la formule



$$PO, Sr O, 2HO = PH^2 O^3, Sr O.$$

Hypophosphite de magnésie.

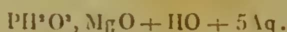
Ce sel a été préparé par double décomposition avec le sulfate de magnésie et l'hypophosphite de baryte. Il cris-

tallise, comme M. H. Rose l'a déjà observé, en octaèdres réguliers très-brillants, qui s'effleurissent dans un air sec. L'analyse que j'en ai faite s'accorde entièrement avec celle que M. H. Rose a déjà publiée, et conduit à la formule brute



$$PO, MgO, 8HO.$$

J'ajouterai qu'il perd à 100 degrés, 34,08 pour 100 d'eau = 5 équivalents d'eau (calcul, 33,92). Le sel, séché à 100 degrés, a donné à l'analyse 31,44 d'eau = 3 équivalents (calcul, 30,79), et a perdu à 180 degrés 10,9 d'eau = 1 équivalent (calcul, 10,28). D'après cela, la formule du sel cristallisé serait



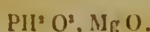
$$PH^2O^3, MgO + HO + 5Aq.$$

Le sel, séché à 100 degrés, serait formé de



$$PH^2O^3\ MgO + HO;$$

enfin, la formule du sel séché à 180 degrés serait



$$PH^2O^3, MgO.$$

Hypophosphite de zinc.

J'ai obtenu ce sel sous deux formes différentes. Il cristallise tantôt en octaèdres réguliers très-efflorescents, tantôt en petits cristaux rhomboédriques inaltérables à l'air. Lorsqu'on soumet à l'évaporation spontanée une dissolution modérément concentrée de cet hypophosphite, ce sont les premiers cristaux qui paraissent se former de préférence. Ils sont tellement efflorescents, qu'ils perdent de l'eau pendant qu'on les comprime entre des feuilles de papier pour les soumettre à l'analyse.

I. 0gr,8255 d'hypophosphite de zinc octaédrique ont donné 0,223 d'oxyde de zinc.

II. 1gr,2915 du même sel ont fourni 0,600 d'eau.

III. 1gr,648 du même sel ont perdu, à 100 degrés, 0,572 d'eau; soit 34,70 pour 100 = 6 équivalents. Le calcul exige 35,29 p. 100 (Zn = 412,5).

IV. 0gr,8025 de ce sel, séchés à 150 degrés, ont donné 0,151 d'eau; soit 18,8 pour 100 = 2 équivalents. Le calcul exige 18,2 pour 100.

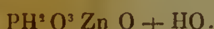
Les analyses I et II donnent, en centièmes :

		Calcul.
Oxyde de zinc........	27,01	26,79
Eau................	46,45	47,05

En raison de la facilité avec laquelle ce sel s'effleurit, l'analyse a donné un peu moins d'eau et un peu plus d'oxyde de zinc que le calcul.

0gr,832 d'hypophosphite de zinc rhomboédrique ont donné 0,315 d'oxyde de zinc.

Il contient donc 37,86 pour 100 d'oxyde, ce qui correspond à la formule



$$PH^2O^3\ ZnO + HO.$$

Le calcul exige 37,96 pour 100 d'oxyde. A 100 degrés, ce sel perd 10,7 pour 100 = 1 équivalent d'eau.

Hypophosphite de fer.

Il cristallise en gros octaèdres verts qui s'effleurissent dans le vide et se transforment en une poudre blanche. Exposé à l'air, le sel humide en absorbe l'oxygène avec avidité. Il donne à l'analyse 48,2 pour 100 d'eau, ce qui correspond à 8 équivalents (calcul, 48,9). Le sel, effleuri dans le vide ou desséché à 100 degrés, a fourni, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 20 pour 200 d'eau; ce qui correspond à 2 équivalents.

La formule du sel cristallisé est



$$PH^2O^3, FeO + 6HO.$$

Hypophosphite de chrome.

Je l'ai préparé par double décomposition en mélangeant des solutions de sulfate de chrome et d'hypophosphite de baryte. Par l'évaporation de la dissolution verte, j'ai obtenu une masse fendillée, amorphe, d'un vert très-foncé. Ce sel perd de l'eau par la dessiccation. Chauffé à 200 degrés, il ne se redissout plus ni dans l'eau ni dans les acides étendus.

I. 0gr,816 d'hypophosphite de chrome ont fourni 0,252 d'eau.

II. 0gr,932 d'hypophosphite de chrome ont fourni 0,290 d'eau.

III. 1gr,080 d'hypophosphite de chrome, dissous dans l'eau et précipités par l'ammoniaque, ont donné 0,347 d'oxyde de chrome.

IV. 1gr,267 d'hypophosphite de chrome ont perdu, à 200 degrés, 0,172 d'eau, soit 13,5 pour 100; ce qui correspond à 4 équivalents. Le calcul exigerait 15,4 pour 100.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	Calcul.
Eau................	30,8	31,1	"	31,00
Oxyde de chrome....	"	"	32,1	34,54

ce qui s'accorde avec la formule



$$2PH^2O^3, Cr^2O^3 + 4HO.$$

Hypophosphite de manganèse.

Les cristaux de ce sel sont roses, brillants et inaltérables à l'air ; leur forme est celle d'un scalénoèdre. Ils ne perdent pas d'eau à 100 degrés.

I. 0gr,647 de ce sel ont donné 0,240 d'oxyde rouge de manganèse.

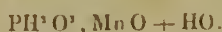
II. 0gr,556 du même échantillon ont donné 0,145 d'eau.

III. 0gr,9735 du même échantillon ont perdu, vers 150 degrés, 0,0885 d'eau, soit 9 pour 100; ce qui correspond à 1 équivalent. Le calcul exige 8,7 pour 100.

On a donc pour la composition de ce sel :

	I.	II.	Calcul.
Protoxyde de manganèse...	34,65	"	34,74
Eau	"	26,07	26,29

ce qui correspond à la formule



$$PH^2O^3, MnO + HO.$$

Vers 150 degrés, 1 équivalent d'eau se dégage.

Hypophosphite de cobalt.

Ce sel forme des octaèdres volumineux d'un rouge foncé qui s'effleurissent dans l'air sec. A 100 degrés, ils perdent 6 équivalents d'eau de cristallisation en se transformant en une poudre d'un rose pâle.

I. $0^{gr},8695$ de ce sel ont donné 0,236 d'oxyde de cobalt, dont 0,2165 ont fourni 0,158 de cobalt métallique.

II. $0^{gr},8305$ du même échantillon ont fourni 0,402 d'eau.

III. $0^{gr},778$ du même échantillon ont perdu, à 100 degrés, dans un courant d'air sec, 0,285 d'eau; soit 36,6 pour 100 = 6 équivalents. Le calcul exige 36,1 pour 100.

Les analyses I et II donnent, en centièmes :

	I.	II.	Calcul.
Oxyde de cobalt.....	25,19	"	25,13
Eau................	"	48,35	48,12

Ces résultats, qui s'accordent d'ailleurs avec ceux obtenus par M. H. Rose, conduisent à la formule



$$PH^2O^3, CoO + 6HO.$$

Hypophosphite de nickel.

Les cristaux de ce sel sont des octaèdres réguliers moins volumineux que ceux de l'hypophosphite de cobalt. Lorsqu'on évapore à 100 degrés sa dissolution aqueuse, il se réduit en partie en nickel métallique avec dégagement d'hydrogène. Cette réduction se fait complétement quand on chauffe brusquement à 120 degrés les cristaux broyés et légèrement humectés de ce sel.

I. $0^{gr},758$ de ce sel ont donné 0,1885 d'oxyde de nickel.

II. $0^{gr},5085$ d'un autre échantillon ont donné 0,127 d'oxyde de nickel.

III. $0^{gr},562$ d'un autre échantillon ont donné 0,274 d'eau.

IV. $0^{gr},912$ d'un autre échantillon ont perdu, à 100 degrés, dans un courant d'air sec, 0,324 d'eau, soit 35,5 pour 100; ce qui correspond à 6 équivalents. Le calcul exige 36,1 pour 100.

Les analyses I, II et III donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	Calcul.
Oxyde de nickel....	24,86	24,97	"	25,12
Eau..............	"	"	48,76	48,13

ce qui conduit à la formule



$$PH^2O^3, NiO + 6HO.$$

Hypophosphite de cuivre.

La solution de ce sel se prépare facilement en décompo-

sant le sulfate de cuivre par l'hypophosphite de baryte. Elle est très-peu stable. Vers 60 degrés, elle se trouble en laissant déposer de l'hydrure de cuivre. En évaporant cette dissolution dans le vide, j'ai obtenu une fois de petits cristaux bleus qui étaient l'hypophosphite de cuivre solide. Ces cristaux se décomposent brusquement et avec projection de la masse entière, lorsqu'on les chauffe à 65 degrés. Il se forme, dans cette circonstance, du phosphure de cuivre.

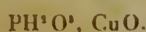
I. 0gr,658 de ce sel ont donné 0,2665 d'oxyde de cuivre.

II. 0gr,6475 de ce sel ont donné 0,127 d'eau.

100 parties d'hypophosphite de cuivre contiennent donc :

	I.	II.	Calcul.
Oxyde de cuivre......	40,5	"	40,59
Eau..................	"	19,59	18,43

ce qui conduit à la formule



$$PH^2O^3, CuO.$$

Les analyses précédentes confirment mes recherches antérieures sur les hypophosphites; elles démontrent que ces sels retiennent invariablement les éléments de 2 équivalents d'eau.

J'ai fait quelques expériences dans le but de préparer l'éther hypophosphoreux ; jusqu'à présent, elles sont demeurées sans succès. Lorsqu'on distille de l'hypophosphite de soude avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, il se produit, lorsque la liqueur est concentrée, une réaction très-tumultueuse. L'acide sulfurique est décomposé par l'acide hypophosphoreux, de l'acide sulfureux se dégage, du soufre est mis à nu, et l'opération se termine ordinairement par une explosion.

Les autres procédés d'éthérification n'ont pas réussi davantage.

En distillant de l'hypophosphite de soude avec du sulfovi-

nate de chaux, j'ai obtenu un liquide huileux, d'une odeur d'ail très-pénétrante.

Avec l'oxyde de mercure, ce corps forme une combinaison orangée. Je me suis assuré qu'il ne contient pas de phosphore. C'est un produit sulfuré qui doit son origine à l'action réductrice de l'acide hypophosphoreux sur l'acide sulfovinique.

A en juger par ces caractères, ce serait l'huile thialique de M. Zeise.

Les résultats de mes analyses se trouvent résumés dans le tableau suivant :

NOMS DES SELS ANALYSÉS.	FORMULE du sel sec.	EAU de cristallisation.	REMARQUES.
Hypophosphite de potasse.........	PH^2O^3,KO.	....	Ces deux sels sont anhydres.
— d'ammoniaque.....	PH^2O^3,H^4AzO.	....	
— de baryte...			
— cristall. en aiguilles.	PH^2O^3,BaO.	+ HO.	A 100 degrés, ce sel perd HO.
— cristall. en tables..	PH^2O^3,BaO.		
— de strontiane......	PH^2O^3,SrO.	....	Ces deux sels sont anhydres.
— de chaux..........	PH^2O^3,CaO.	....	
— de magnésie.......			
— cristallisé (H. Rose).	PH^2O^3,MgO.	+ HO+5Aq.	
— séché à 100 degrés.	PH^2O^3,MgO.	+ HO.	
— séché à 180 degrés.	PH^2O^3,MgO.		
— de manganèse......	PH^2O^3,MnO.	+ HO.	
— séché à 150 degrés.	PH^2O^3,MnO.		
— de zinc rhomboédr.	PH^2O^3,ZnO.	+ HO.	
— de zinc octaédrique.	PH^2O^3,ZnO.	+6HO.	A 100 degrés, ces quatre sels perdent 6 équivalents d'eau.
— de fer....	PH^2O^3,FeO.	+6HO.	
— de cobalt..........	PH^2O^3,CoO.	+6HO.	
— de nickel..	PH^2O^3,NiO.	+6HO.	
— de chrome.........	$2PH^2O^3,Cr^2O^3$.	+4HO.	
— séché à 100 degrés..	$2PH^2O^3,Cr^2O^3$.		
— de cuivre..	PH^2O^3,CuO.	....	Ces deux sels sont anhydres.
— de plomb..........	PH^2O^3,PbO.	....	

Je terminerai cette partie de mon Mémoire par quelques considérations théoriques.

J'ai cherché à démontrer que l'acide hypophosphoreux était un composé de phosphore d'hydrogène et d'oxygène, et que sa constitution était exprimée par la formule



$$PH^2O^3, HO = PH^2O^4.$$

Cette hypothèse a été l'objet de quelques observations critiques de la part de MM. Berzelius et H. Rose.

Si, aujourd'hui, après avoir fait de nombreuses expériences dans le but de vérifier le point de vue que j'ai d'abord énoncé, je me permets à mon tour quelques remarques sur les objections que l'on m'a faites, si j'arrive à des conclusions opposées à celles de chimistes aussi haut placés dans la science, je ne fais que céder à une conviction profonde et au désir sincère d'arriver à la vérité.

M. Berzelius regarde mon hypothèse sur la constitution de l'acide hypophosphoreux comme inexacte, parce qu'elle fait disparaître l'analogie qui existe, d'après ses propres expériences, entre les combinaisons oxydées et les combinaisons sulfurées du phosphore.

Le composé PO est, selon lui, un terme naturel et nécessaire de la série d'oxydation du phosphore, et trouve son analogue dans le sulfide hypophosphoreux PS.

Il me semble que cet argument dépasse les faits. Personne n'a jamais isolé le corps PO, personne ne peut démontrer qu'il existe dans les hypophosphites. C'est jusqu'à présent une combinaison purement hypothétique.

Je vais plus loin : le jour où l'on aura isolé la combinaison PO, on aura bien trouvé l'analogue du sulfide hypophosphoreux, mais il restera à démontrer que ce corps entre réellement dans la composition des hypophosphites; car ce n'est qu'en absorbant de l'eau que le corps PO pourrait se transformer en acide hypophosphoreux proprement dit, et former avec les bases les hypophosphites, tels que

nous les connaissons. Or, la fixation d'une certaine quantité d'eau sur les éléments de cet acide anhydre peut modifier profondément sa constitution. Le temps n'est plus où l'étude de l'eau dans les combinaisons était regardée comme accessoire, et les recherches de la chimie moderne ont démontré toute l'importance du rôle qu'elle pouvait jouer.

M. Berzelius ajoute que, pour se rendre compte de l'énergie avec laquelle 2 équivalents d'eau sont retenus par les hypophosphites, il suffisait de se rappeler que le phosphate de soude ordinaire ne perd son dernier équivalent d'eau qu'à une température très-élevée, et qu'en général le phosphore et ses combinaisons ont une grande tendance à se combiner à 3 équivalents d'un corps plus électropositif.

Je me permettrai de faire observer que si dans le phosphate de soude ordinaire 1 équivalent d'eau est retenu avec énergie, c'est qu'en effet elle y joue le rôle d'une base. Or, il est impossible de faire une pareille supposition pour les hypophosphites. Je crois avoir démontré dans mon premier Mémoire que l'acide hypophosphoreux est un acide monobasique, et que les 2 équivalents d'eau que l'on rencontre dans les hypophosphites, ne pouvant jamais être remplacés par une autre base, ne sauraient être envisagés comme de l'eau basique.

M. Henri Rose a publié il y a quelque temps un Mémoire sur les hypophosphites, dans lequel il a contesté l'exactitude de quelques faits que j'avais avancés.

J'avais insisté sur la facilité avec laquelle les hypophosphites se transforment en phosphites, dans diverses circonstances, et notamment sous l'influence des bases. Les oxydes les plus faibles, le sous-acétate de plomb lui-même, opèrent cette transformation avec dégagement d'hydrogène. M. Henri Rose avait admis que, dans ces circonstances, les hypophosphites se transformaient en phosphates, et il maintient ses conclusions à cet égard.

Cependant, en répétant ses anciennes expériences, il a constaté deux périodes distinctes dans la réaction.

Dans la première il se forme du phosphite de potasse, et dans la seconde ce sel se transforme lui-même en phosphate; il ajoute que cette transformation du phosphite en phosphate ne réussit que lorsqu'on emploie une dissolution alcaline très-concentrée, et qu'on évapore jusqu'à siccité. En opérant sur l'hypophosphite de chaux, M. Henri Rose a bien obtenu du phosphite, mais il reconnaît lui-même qu'il lui a été impossible de changer tout le phosphite en phosphate.

Il me parait impossible de conclure de ces faits que les hypophosphites se transforment en phosphates sous l'influence des bases, je crois qu'il est plus exact de dire qu'ils se transforment en phosphites; et si, dans certaines circonstances, le phosphite formé se décompose lui-même, ce n'est qu'en vertu d'une réaction secondaire qui ne s'effectue plus sur l'hypophosphite.

J'ai avancé, dans mon premier Mémoire, que les sels de cuivre étaient réduits par l'acide hypophosphoreux avec dégagement d'hydrogène; ce fait me paraissait de nature à confirmer mon hypothèse sur la constitution de cet acide, et j'avais mis beaucoup de soin à le constater : j'ai été surpris de voir M. Henri Rose le nier d'une manière absolue.

En variant un peu mes premières expériences, j'ai découvert l'hydrure de cuivre, et j'ai constaté qu'en mélangeant équivalents égaux d'acide hypophosphoreux et de sulfate de cuivre, et en chauffant le liquide au delà du point où l'hydrure de cuivre se décompose, il se dégageait des torrents de gaz hydrogène. L'acide hypophosphoreux provenant de la décomposition de $1^{gr},551$ d'hypophosphite de baryte a été mélangé avec une solution de $1^{gr},351$ de sulfate de cuivre cristallisé, et le liquide a été chauffé brusquement à 100 degrés; en quelques instants j'ai pu recueillir $77^{cc},5$ de gaz hydrogène à la température de 11 degrés, et

sous la pression de $0^m,745$. Cette quantité de gaz ne correspond pas tout à fait à un équivalent; mais comme dans cette réaction il se forme un peu d'oxyde cuivreux qui reste en dissolution dans la liqueur sans réagir sur l'acide hypophosphoreux, il en résulte qu'il doit rester dans la dissolution un excès de ce dernier acide; j'ai pu m'en convaincre en ajoutant un peu de sulfate de cuivre dans la liqueur décolorée; elle s'est troublée de nouveau, et j'ai pu recueillir encore 8 centimètres cubes de gaz hydrogène.

On voit que cette réaction est assez nette lorsqu'on opère sur les proportions que je viens d'indiquer; elle doit nécessairement se modifier lorsqu'on emploie un excès de sulfate de cuivre, comme l'a fait M. Henri Rose. Dans ces conditions, l'hydrogène naissant, au lieu de se dégager, se portera sur un excès d'oxyde de cuivre, et l'on obtiendra une quantité de cuivre double de celle qui se forme dans l'expérience précédente.

L'hypophosphite de cuivre n'est pas le seul qui se réduise avec dégagement d'hydrogène; il partage cette propriété avec l'hypophosphite de nickel. Dans la théorie qui consiste à admettre que l'acide hypophosphoreux est un oxyde de phosphore PO, on ne pourrait expliquer ce dégagement d'hydrogène qu'en faisant une supposition peu probable : il faudrait admettre que cet acide pût décomposer l'eau à la température de 70 degrés, au sein d'une liqueur très-acide, et en présence d'un oxyde qui, en se réduisant, fournit déjà de l'oxygène.

Je m'arrête dans cette discussion; mon but n'est pas de reproduire ici les arguments que j'ai fait valoir dans mon premier travail : j'ai dû me borner à présenter quelques observations sur les faits.

Je rappellerai cependant que j'avais admis dans l'acide hypophosphoreux l'existence d'un radical particulier PH^2 combiné à 3 molécules d'oxygène. Ce radical a été découvert depuis par M. Paul Thenard; c'est le composé corres-

pondant à l'amidogène dans la série du phosphore. Comme le cacodyle, il possède une affinité si puissante pour l'oxygène, qu'il s'enflamme à l'air, et donne alors naissance à des produits de décomposition. Il est possible qu'en lui présentant l'oxygène d'une manière lente et graduelle, on parvienne à modérer la réaction, et à donner naissance à de l'acide hypophosphoreux.

Cependant, jusqu'à ce que l'expérience ait prononcé à ce sujet, nous ne devrons admettre qu'avec réserve l'existence de ce radical dans l'acide hypophosphoreux. Pour nous en tenir strictement aux faits, nous dirons que cet acide est un composé ternaire $PH^2O^3, HO = PH^3O^4$. Cette manière d'envisager sa composition n'entraîne aucune hypothèse, elle n'est que l'expression naturelle des faits : ce qui est hypothétique, c'est l'existence d'un corps PO que non-seulement on n'a jamais isolé, mais qu'on n'a pas même saisi dans une de ses combinaisons.

Dulong, frappé des propriétés remarquables de l'acide hypophosphoreux et de la physionomie toute particulière de ses sels, avait déjà pressenti la théorie que je viens de développer. Je suis heureux de pouvoir étayer mon opinion d'une autorité aussi compétente, et je ne puis mieux terminer cette partie de mon travail, qu'en citant les expressions mêmes dont s'est servi cet illustre savant : « Dans tout » ce qui précède, j'ai raisonné dans l'hypothèse que l'acide » hypophosphoreux est une combinaison binaire; mais il y » a cependant de très-fortes raisons pour penser que c'est » une combinaison triple d'hydrogène, d'oxygène et de » phosphore, formant une nouvelle espèce d'hydracide. » Si cette manière d'envisager sa nature venait à prévaloir, » on serait forcé de le nommer *acide hydroxiphospho-* » *reux.* »

DEUXIÈME PARTIE.

Acide phosphoreux.

La grande analogie qui existe entre les acides hypophosphoreux et phosphoreux m'a engagé à étendre mes recherches sur ce dernier acide. Je me suis demandé si à cette analogie de propriétés ne se rattachait pas quelque rapport intime dans la constitution même de ces deux acides.

Ce point de vue ne pouvait être vérifié que par de nombreuses analyses exécutées sur l'acide phosphoreux cristallisé et sur les phosphites. Il importait de déterminer avec exactitude, non-seulement la quantité de base que l'acide phosphoreux est capable de saturer, mais surtout la proportion d'eau que les phosphites renferment.

Autant cette étude a été facile pour les hypophosphites, autant elle a été longue et pénible pour les phosphites; car, si les premiers sont des composés bien définis et affectent, en général, des formes cristallines très-régulières, il n'en est pas de même des phosphites qui, ordinairement, sont insolubles dans l'eau, ou ne cristallisent qu'avec difficulté. Ajoutons que l'acide phosphoreux s'unit souvent à une même base en différentes proportions, et que ces combinaisons ont quelquefois une grande tendance à se modifier et à se mélanger les unes aux autres, et nous aurons fait pressentir assez tout ce que leur étude offre d'embarrassant.

L'acide phosphoreux peut être obtenu facilement à l'état cristallisé, comme Dulong l'a fait remarquer. Il suffit, pour cela, d'évaporer rapidement le produit de la réaction de l'eau sur le protochlorure de phosphore, jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs d'eau et de gaz chlorhydrique ayant cessé, le résidu se maintienne en fusion tranquille, et qu'une légère odeur d'hydrogène phosphoré commence à se manifester. La liqueur, exposée dans le vide, s'y prend

ordinairement en une masse cristalline au bout d'un à deux jours.

Ces cristaux, très-déliquescents, absorbent l'oxygène de l'air, mais plus lentement qu'on ne le suppose généralement.

Voici les résultats que m'a donnés l'analyse de l'acide phosphoreux cristallisé :

I. 0gr,640 de cet acide ont fourni 0,205 d'eau.
II. 0gr,608 de cet acide ont fourni 0,198 d'eau.
III. 0gr,6135 de cet acide ont fourni 0,2005 d'eau.
IV. 0gr,555 de cet acide ont fourni 0,181 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Eau........	32,03	32,53	32,18	32,53

Ces analyses s'accordent avec la formule



$$PO^3, 3H^2O = PHO^4, 2HO.$$

qui exige :

	Calcul
Eau................	32,53

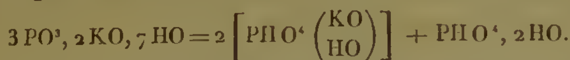
Phosphite neutre de potasse.

Lorsqu'on neutralise l'acide phosphoreux par la potasse, et qu'on évapore la dissolution dans le vide, on obtient peu à peu un sirop épais, dans lequel il se forme quelques cristaux confus. Ce sel est très-déliquescent et ne se dissout pas dans l'alcool. Je me suis assuré, par l'analyse, que ce sel, séché à 280 degrés, retient encore 1 équivalent d'eau.

Phosphite acide de potasse.

Pour préparer ce sel, on partage une dissolution d'acide phosphoreux en deux parties égales, on neutralise la première moitié par le carbonate de potasse, on ajoute l'autre, et l'on évapore la dissolution dans le vide. Au bout de quelque temps, elle se couvre d'une croûte cristalline de laquelle partent des lames irrégulières et allongées. Chauffés à 200 degrés, ces cristaux fondent et n'éprouvent qu'une

perte insignifiante, due probablement à l'action de l'excès d'acide qu'ils renferment, sur la soude du verre qui en déplace un peu d'eau. Ils se décomposent vers 250 degrés, en dégageant de l'hydrogène phosphoré; leur composition est exprimée par la formule



$$3\,PO^3, 2\,KO, 7\,HO = 2\left[PHO^4\begin{pmatrix}KO\\HO\end{pmatrix}\right] + PHO^4, 2\,HO.$$

C'est une espèce de sel double résultant de la combinaison du phosphite acide de potasse avec un excès d'acide phosphoreux. Comme on voit, il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Dulong avait déjà observé que l'eau mère, d'où ce sel s'est déposé, refusait de cristalliser.

Il est facile de se rendre compte de cette circonstance. En effet, si l'on opère sur les proportions d'acide phosphoreux et de carbonate de potasse que je viens d'indiquer, on comprend aisément, d'après la formule précédente, que cette eau mère doit renfermer du phosphite neutre de potasse qui ne cristallise qu'avec une extrême difficulté.

Lorsqu'on mélange l'acide phosphoreux et la potasse dans les proportions indiquées par la formule précédente, la liqueur, convenablement concentrée, cristallise tout entière. On obtient ainsi une masse de cristaux feuilletés, très-acides, un peu gras au toucher, moins durs et moins beaux que les précédents, mais qui présentent la même composition. Le phosphite acide de potasse est d'ailleurs un sel bien défini qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},8905$ de phosphite acide de potasse ont donné 0,177 d'eau.

II. $0^{gr},658$ de phosphite acide de potasse ont donné 0,998 de chlorure de platine et de potassium.

III. $0^{gr},587$ d'un autre échantillon ont donné 0,876 de chlorure de platine et de potassium.

	I.	II.	III.	Calcul.
Potasse........	"	29,32	28,85	29,00
Eau............	19,87	"	"	19,35

Phosphite neutre de soude.

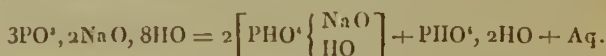
Lorsqu'on neutralise l'acide phosphoreux par le carbonate de soude, et qu'on évapore dans le vide, on obtient un sirop épais qui finit par se prendre en une masse cristalline. Ce sel, déliquescent à l'air, s'effleurit par un séjour prolongé dans le vide. Je me suis assuré, par l'analyse, que ce sel renferme 11 équivalents d'eau, et qu'il en retient 1 à 300 degrés. Sa formule est, par conséquent,



$$PO^3, 2NaO, 11HO = PHO^4, 2NaO + 10HO.$$

Phosphite acide de soude.

Une dissolution du sel précédent, mélangée avec une quantité d'acide phosphoreux, égale à celle qu'elle contient déjà, ne fournit, par l'évaporation dans le vide, qu'une masse cristalline confuse, imprégnée d'une eau mère très-épaisse. Pour obtenir des cristaux bien définis de phosphite acide de soude, il faut diviser une dissolution en trois parties, neutraliser le premier tiers par du carbonate de soude, et ajouter les deux autres à la dissolution neutre. La liqueur fournit, par l'évaporation dans le vide, des prismes très-nets et très-brillants. Ces cristaux sont très-déliquescents à l'air, mais ne s'altèrent pas dans le vide sec; à 200 degrés, ils perdent 3,7 pour 100 = 1 équivalent d'eau (le calcul exige 2,9 pour 100). Ils renferment



$$3PO^3, 2NaO, 8HO = 2\left[PHO^4\left\{\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right.\right] + PHO^4, 2HO + Aq.$$

C'est, comme on voit, une combinaison de phosphite acide de soude avec de l'acide phosphoreux, renfermant 1 équivalent d'eau de cristallisation. Les sept autres équivalents d'eau, que ce sel donne à l'analyse, doivent être considérés comme de l'eau basique et comme de l'eau de constitution. En effet, ils ne se dégagent pas par l'action de la chaleur, et si l'on chauffe le sel à 240 ou 250 degrés, il fournit de l'hydrogène phosphoré, en laissant un résidu de phosphate.

Voici les résultats qu'il a donnés à l'analyse :

I. 2gr,036 de phosphite acide de soude, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,497 d'eau.

II. 1gr,184 d'un autre échantillon ont donné 0,286 d'eau.

III. 1gr,422 du même échantillon, oxydés par l'acide nitrique, ont donné 3,200 de phosphate de baryte.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	Calcul.
Phosphore..........	"	"	31,98	31,73
Eau................	24,41	24,15	"	23,78

Phosphite d'ammoniaque.

Ce sel s'obtient facilement en évaporant, au-dessus d'une capsule remplie d'acide sulfurique, une dissolution concentrée remplie d'acide phosphoreux, sursaturée d'ammoniaque. Il cristallise en prismes assez volumineux, déliquescents, et perdant facilement une partie de leur ammoniaque. Il est impossible de dessécher le phosphite d'ammoniaque dans le vide, ou d'en évaporer une dissolution à l'aide de la chaleur, sans le rendre acide. Lorsqu'on le chauffe pendant quelques moments à 100 degrés, il perd, outre un peu d'ammoniaque, 13 pour 100 d'eau, ce qui correspond à 2 équivalents. Lorsqu'on prolonge l'action de la chaleur, il diminue constamment en poids, en perdant de l'ammoniaque.

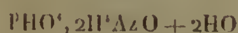
Voici les résultats que m'a donnés l'analyse du phosphite neutre d'ammoniaque :

I. 0gr,7615 brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné 0,555 d'eau.
II. 0gr,582 ont donné 0,428 d'eau.
III. 0gr,700 ont donné 0,514 d'eau.
IV. 0gr,301 ont donné 1,014 de chlorure de platino ammoniacal.
V. 0gr,4465 ont donné 1,489 de chlorure de platine ammoniacal.

Ce qui donne, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	V.
Eau...........	72,88	73,53	73,42	"	"
Ammoniaque ...	"	"	"	25,91	25,66

La formule



$$PHO^3, 2H^3AzO + 2HO$$

exige :

	Calcul.
Eau........................	73,16
Ammoniaque.................	25,36

Phosphite neutre de baryte.

C'est un précipité grenu que l'on obtient par double décomposition. Les analyses que j'ai faites sur ce sel s'accordent avec celles qu'a publiées M. H. Rose, et qui conduisent à la formule



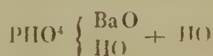
$$PHO^4, 2BaO, HO$$

J'ajouterai seulement qu'entre 150 et 200 degrés, ce sel perd 2,6 pour 100 d'eau. 1 équivalent d'eau tend, par conséquent, à se dégager par la dessiccation.

Phosphite acide de baryte.

On peut préparer ce sel en traitant le phosphite neutre de baryte par une quantité d'acide sulfurique insuffisante pour le décomposer complétement. Il est cependant préférable de le faire directement en neutralisant une dissolution d'acide phosphoreux pur par de la baryte ou du carbonate de baryte jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité permanent, filtrant et évaporant la liqueur dans le vide. Il se présente alors sous forme de mamelons ternes, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. L'eau bouillante les décompose en un sel neutre qui demeure insoluble et en un sel plus acide qui se dissout. Dans ce sel nous retrouvons encore la tendance remarquable des phosphites acides à se combiner avec un excès d'acide phosphoreux ; il suffit de mélanger les cristaux opaques et mal définis de ce sel avec de l'acide phosphoreux pour obtenir de petits cristaux durs et transparents qui renferment un excès d'acide phosphoreux.

Le phosphite acide de baryte perd par la dessiccation 1 équivalent d'eau, et sa formule est



$$PHO^4 \left\{ \begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix} \right. + HO$$

Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 1gr,145 ont donné 0,8365 de sulfate de baryte.

II. 1gr,586 brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné 0,275 d'eau.

III. 0gr,918 ont donné 0,158 d'eau.

IV. 2gr,097 ont donné 0,357 d'eau.

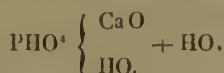
V. 1gr,161 ont perdu à 150 degrés, 0,065 d'eau, soit 5,6 pour 100. Le calcul exige 5,6 pour 100.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calcul.
Baryte	47,94	"	"	"	47,97
Eau	"	17,33	17,21	17,02	16,92

Phosphite acide de chaux.

On peut le préparer en traitant l'acide phosphoreux par du marbre blanc; il arrive un moment où le dégagement d'acide phosphoreux cesse. En évaporant alors la liqueur dans le vide, elle s'y prend en croûtes cristallines formées par des aiguilles enchevêtrées les unes dans les autres. En ajoutant de l'alcool dans une dissolution aqueuse de ce sel, on obtient un précipité de phosphite neutre de chaux, tandis qu'un sel acide reste dans la dissolution. La composition du phosphite acide de chaux est exprimée par la formule



$$PHO^4 \left\{ \begin{matrix} CaO \\ HO. \end{matrix} \right. + HO.$$

Il perd un équivalent d'eau par la dessiccation. Voici les résultats qu'il a donnés à l'analyse :

I. 1gr,210 ont donné 0,7375 de sulfate de chaux.

II. 1gr,015 ont donné 0,251 d'eau.

III. 1gr,0465 ont donné 0,255 d'eau.

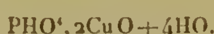
IV. 1gr,207 ont perdu à 150 degrés, 0,1035 d'eau, soit 8,5 pour 100. Le calcul exige 8,1 pour 100.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	Calcul.
Chaux	25,09	"	"	25,22
Eau...............	"	24,73	24,36	24,32

Phosphite de cuivre.

En précipitant une dissolution de sulfate de cuivre par du phosphite d'ammoniaque, on obtient un précipité floconneux blanc-bleuâtre. Pour préparer le phosphite de cuivre dans un état convenable pour l'analyse, il faut traiter une dissolution d'acétate de cuivre par une dissolution d'acide phosphoreux; il se forme, au bout de quelques instants, un précipité grenu et cristallin dont la composition est exprimée par la formule



$$PHO^4, 2CuO + 4HO.$$

Ce sel perd 15 pour 100 d'eau par la dessiccation à 130 degrés, en se réduisant en grande partie. L'acide phosphorique formé retient un peu d'eau, ce qui explique pourquoi la perte que ce sel éprouve par la calcination n'est pas celle que le calcul indique (20 pour 100).

Le phosphite de cuivre a donné à l'analyse les résultats suivants:

I. 0gr,682 de ce sel ont donné 0,303 d'oxyde de cuivre.

II. 0gr,634 de ce sel, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,159 d'eau.

III. 0gr,609 de ce sel ont donné 0,153 d'eau

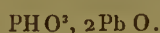
Ce qui donne, en centièmes:

	I.	II.	III.	Calcul.
Oxyde de cuivre...	44,42	"	"	43,99
Eau	"	25,09	25,12	24,95

Phosphite de plomb.

C'est un précipité blanc très-lourd, qu'on obtient en mélangeant des dissolutions d'acétate neutre de plomb et d'acide phosphoreux, ou de phosphite d'ammoniaque. Il ne perd pas d'eau par la dessiccation. Par l'action d'une température très-élevée, ce sel dégage de l'hydrogène phosphoré, et noircit par suite de la formation d'un peu de phosphure de plomb.

Les analyses que j'ai faites sur ce sel conduisent, comme celles de M. H. Rose, à la formule



$$PHO^3, 2PbO.$$

Phosphite de plomb basique.

On l'obtient à l'aide du sous-acétate de plomb et du phosphite d'ammoniaque. Ce sel ne paraît pas avoir une composition bien constante; il m'a donné, à l'analyse, 2,7 — 3,0 pour 100 d'eau, et 82 pour 100 d'oxyde de plomb; ce qui conduit à la formule



$$PHO^4, 2PbO + PbO.$$

Je résumerai mes analyses sur les phosphites dans le tableau suivant :

NOMS des phosphites analysés.	FORMULES DES SELS SECS.	EAU de cristallisation.	REMARQUES.
Ac. phosphoreux cristallisé	$PHO^4, 2HO$.	"	
Phosphite neutre de potasse desséché à 280 degrés	$PHO^4, 2KO$.	"	
Phosphite acide de potasse	$2\left(PHO^4, \frac{KO}{HO}\right) + PHO^4, 2HO$.	"	
Phosphite neutre de soude cristallisé....	$PHO^4, 2NaO$.	$+ 10 HO$.	A 100 degrés, ce sel perd son eau de cristallisation.
Phosphite neutre desséché à 300 degrés....	$PHO^4, 2NaO$.	"	
Phosphite ac. de soude.	$2\left(PHO^4, \frac{NaO}{HO}\right) + PHO^4, 2HO$.	$+ HO$.	Ce sel perd 1 équivalent d'eau par la dessiccation.
Phosphite d'ammoniaque..	$PHO^4, 2 H^4AzO$.	$+ 2HO$.	A 100 degrés, ce sel perd 2 HO et de l'ammoniaque.
Phosphite neutre de baryte (H. Rose)......	$PHO^4, 2BaO$.	$+ HO$.	Ces trois sels perdent 1 équivalent d'eau par la dessiccation.
Phosphite ac. de baryte.	$PHO^4, \frac{BaO}{HO}$.	$+ HO$.	
Phosphite ac. de chaux.	$PHO^4, \frac{CaO}{HO}$.	$+ HO$.	
Phosphite de manganèse (H. Rose)......	$PHO^4, 2MnO$.	"	
Phosphite de protoxyde d'étain (H. Rose)....	$PHO^4, 2SnO$.	"	
Phosphite de cuivre...	$PHO^4, 2CuO$.	$+ 4 HO$.	A 130 degrés, ce sel perd son eau de cristallisation et se décompose.
Phosphite de plomb..	$PHO^4, 2PbO$.	"	
Phosphite de plomb basique..............	$PHO^4, 2PbO + PbO$?	"	

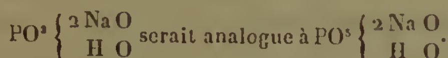
Il résulte de ces analyses, ainsi que de celles que M. H. Rose a publiées il y a déjà longtemps, que les phosphites n'existent pas à l'état anhydre.

J'ai fait voir que les phosphites neutres convenablement desséchés renferment au moins 1 équivalent d'eau; quant aux phosphites acides, la quantité d'eau avec laquelle ils restent combinés varie suivant la proportion d'acide phosphoreux qu'ils renferment.

Cet oxygène et cet hydrogène, que les phosphites renferment toujours, ne s'en dégagent jamais à l'état d'eau lorsqu'on soumet ces sels à l'action de la chaleur. J'admets que ces éléments, intimement unis au phosphore et à l'oxygène, sont essentiels à la constitution de l'acide phosphoreux. D'après cela, la formule de cet acide considéré à l'état anhydre devient PHO^4, au lieu de PO^3.

Les arguments que je puis présenter en faveur de cette opinion sont analogues à ceux que j'ai fait valoir pour l'acide hypophosphoreux; il me paraît donc inutile d'y insister davantage. Qu'il me soit permis seulement de discuter quelques objections que l'on pourrait faire à ma théorie.

On pourrait admettre d'abord que l'acide phosphoreux, qui contient 3 équivalents d'eau à l'état cristallisé, est un acide tribasique, et que l'équivalent d'eau que les phosphites renferment y joue le rôle de base. Dans cette hypothèse, le phosphite de soude aurait la constitution du phosphate de soude ordinaire :



$$PO^3 \left\{ \begin{matrix} 2\,NaO \\ HO \end{matrix} \right. \text{ serait analogue à } PO^5 \left\{ \begin{matrix} 2\,NaO \\ HO \end{matrix} \right. .$$

Mais l'analogie que l'on remarque entre ces formules n'existe réellement pas entre les sels, comme le prouveront les expériences suivantes.

Si l'on décompose le phosphate neutre de soude par l'acétate de plomb, il se précipite du phosphate de plomb tribasique, et la liqueur devient acide. On voit que, dans cette circonstance, la molécule d'eau du sel de soude est remplacée par une molécule d'oxyde de plomb.

Rien de semblable n'a lieu avec le phosphite de soude. Lorsqu'on précipite ce sel par l'acétate de plomb, la liqueur reste neutre, et l'on obtient du phosphite de plomb biba-

sique. L'équivalent d'eau du phosphite de soude ne peut donc pas être remplacé par de l'oxyde de plomb. Bien plus : lorsqu'à l'aide du sous-acétate de plomb on forme du phosphite de plomb surbasique, on retrouve dans ce sel la molécule d'eau du sel neutre. Cette eau ne possède donc pas le caractère essentiel de l'eau basique, celui de se déplacer sous l'influence d'un excès de base fixe.

Aux arguments que je viens de présenter je puis en ajouter d'autres qui, je l'espère, sont décisifs. Je suis parvenu, en effet, à introduire l'acide phosphoreux dans des combinaisons organiques, et le pouvoir basique de ces composés ne laissera plus de doute sur celui de l'acide phosphoreux, qui doit être envisagé comme un acide bibasique.

Il reste maintenant une objection qui, au premier abord, paraît plus sérieuse. On a obtenu l'acide phosphoreux à l'état anhydre; ses propriétés ont été étudiées par MM. Berzelius et Steinacher. Il se présente sous la forme de flocons blancs et légers que l'on peut sublimer à l'aide de la chaleur, et qui ne rougissent pas le papier de tournesol sec.

L'existence de ce corps infirme-t-elle la théorie que je viens de présenter? je ne le crois pas. La nature et les fonctions chimiques des corps que l'on a appelés acides anhydres sont à peu près inconnues. Leurs propriétés tendent à les éloigner des acides proprement dits, et c'est avec raison que M. Gerhardt a proposé de les désigner sous le nom d'*anhydrides*. A mon avis, la composition de ces corps ne jette aucune lumière sur la constitution des acides proprement dits. Aurait-on découvert la constitution de l'acide tartrique et des tartrates par l'analyse de l'acide tartrique anhydre? Non; ce n'est qu'en étudiant attentivement les sels que forme un acide, que l'on peut espérer de dévoiler sa véritable nature et l'arrangement intime de ses molécules.

Telles sont les vues qui m'ont guidé dans l'étude des acides hypophosphoreux et phosphoreux.

TROISIÈME PARTIE.

COMBINAISONS ÉTHÉRÉES DE L'ACIDE PHOSPHOREUX.

Acide éthérophosphoreux (PHO^4, C^4H^5O, HO).

Cette combinaison correspond à l'acide phosphovinique et prend naissance par l'action du protochlorure de phosphore sur l'alcool.

Comme tous les acides viniques, l'acide éthérophosphoreux est peu stable; sa dissolution aqueuse se décompose facilement en acide phosphoreux et en alcool.

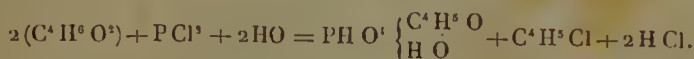
Les éthérophosphites ont plus de stabilité, mais ils n'affectent pas, en général, des formes bien définies; il n'y a que celui de plomb qui cristallise facilement.

Éthérophosphite de baryte.

Pour préparer ce sel, on verse peu à peu du protochlorure de phosphore dans un excès d'alcool à 36 degrés. Il faut avoir soin de n'opérer ce mélange que goutte à goutte et de refroidir l'alcool; car la réaction est très-violente et dégage beaucoup de chaleur.

Les produits qui se forment dans ces circonstances sont de l'acide éthérophosphoreux, de l'acide chlorhydrique et de l'éther chlorhydrique; en outre, il se forme toujours, comme produit accidentel, une certaine quantité d'acide phosphoreux.

On comprend facilement qu'il n'est pas avantageux d'employer pour cette préparation de l'alcool absolu; car, en supposant que 2 molécules d'alcool entrent dans la réaction et que l'une d'elles soit complétement décomposée en éther chlorhydrique, il faudrait encore 2 molécules d'eau pour que la réaction pût s'effectuer. On a, en effet,



$$2(C^4H^6O^2) + PCl^3 + 2HO = PHO^4 \left\{ \begin{matrix} C^4H^5O \\ HO \end{matrix} \right. + C^4H^5Cl + 2HCl.$$

On se débarrasse de l'acide chlorhydrique en concentrant

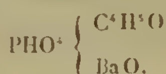
la liqueur à une douce chaleur; il est bon de la chauffer dans le vide en interposant entre le ballon qui la renferme et la machine pneumatique un long tube rempli de fragments de potasse caustique. La liqueur acide et sirupeuse qui reste est saturée ensuite par le carbonate de baryte; il se forme un abondant dépôt de phosphite de baryte, et l'éthérophosphite reste en dissolution. La liqueur est évaporée à siccité dans le vide, et le résidu redissout dans l'alcool absolu pour séparer les traces de chlorure qu'il peut renfermer. La solution alcoolique fournit, par une nouvelle évaporation dans le vide, l'éthérophosphite de baryte pur.

Ce sel ne cristallise pas; il se présente sous la forme d'une masse blanche, friable, déliquescente. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa dissolution alcoolique est précipitée par l'éther.

A l'état sec, il ne s'altère pas à l'air, mais sa solution aqueuse ne tarde pas à devenir acide; si elle est concentrée, elle laisse déposer peu à peu les cristaux de phosphite acide de baryte, en même temps qu'il se forme de l'alcool.

A une température élevée, le sel se décompose complétement en se boursouflant; il se dégage d'abord des produits inflammables provenant de la décomposition de l'éther, puis on voit apparaître de l'hydrogène phosphoré, et il reste un résidu rouge renfermant une petite quantité d'une matière rouge phosphoreuse et du phosphate de baryte.

Comme ce sel ne cristallise pas et qu'il paraît avoir une grande tendance à retenir un peu d'alcool, les résultats qu'il a donnés à l'analyse ne sont pas très-satisfaisants; ils paraissent conduire cependant à la formule



$$PHO^4 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5O \\ BaO. \end{array} \right.$$

Éthérophosphite de potasse.

Je l'ai préparé par double décomposition avec le sel pré-

cèdent et le sulfate de potasse. Sa dissolution, concentrée dans le vide, a fini par se prendre en un sirop très-épais qui a refusé de cristalliser.

Éthérophosphite de plomb.

On l'obtient en saturant l'acide éthérophosphoreux préparé à l'aide du sel de baryte, par du carbonate de plomb récemment précipité et évaporant la solution dans le vide. Il se présente sous la forme de paillettes brillantes, grasses au toucher, inaltérables à l'air et dans le vide sec, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther; sa dissolution se décompose à la longue en déposant du phosphite.

Ce sel est très-bien défini; aussi a-t-il donné à l'analyse des résultats très-nets :

I. 0gr,778 de ce sel, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,315 d'acide carbonique et 0,198 d'eau.

II. 1gr,168 d'un autre échantillon (légèrement coloré en jaune par la présence d'une matière organique étrangère) ont donné 0,491 d'acide carbonique et 0,301 d'eau.

III. 0gr,508 du premier échantillon ont donné 0,265 d'oxyde de plomb.

IV. 1gr,093 provenant de la seconde préparation ont donné 0,568 d'oxyde de plomb.

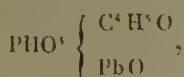
V. 0gr,910 d'un autre échantillon, oxydés par l'acide nitrique, ont donné 0,775 de phosphate de plomb monobasique.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calcul.
Carbone	11,04	11,45	"	"	"	11,23
Hydrogène	2,82	2,86	"	"	"	2,81
Plomb	"	"	48,23	48,41	"	48,49
Phosphore	"	"	"	"	14,85	14,98
Oxygène	"	"	"	"	"	22,49
						100,00

Le léger excès de carbone qu'a donné la seconde analyse provient de la cause que j'ai déjà signalée.

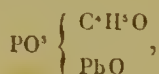
La formule



$$PHO^4 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5O \\ PbO \end{array} \right. ,$$

qui s'accorde parfaitement avec les nombres précédents, exprime donc la composition de ce sel. L'éthérophosphite de plomb peut être envisagé comme du phosphite dans lequel 1 équivalent d'oxyde de plomb aurait été remplacé par 1 équivalent d'oxyde d'éthylium.

Si la formule de ce sel était



$$PO^3 \left\{ \begin{matrix} C^4H^5O \\ PbO \end{matrix} \right. ,$$

on aurait dû obtenir 50,6 de plomb et seulement 2,5 pour 100 d'hydrogène; la seconde analyse, par exemple, aurait donné, dans cette supposition, un excès de 0gr,032 d'eau, ce qu'il est impossible d'admettre; car, pour éviter l'eau hydroscopique, le mélange a été fait avec des matières finement pulvérisées dans le tube à combustion même, à l'aide d'un fil de fer dont le bout était recourbé en spirale.

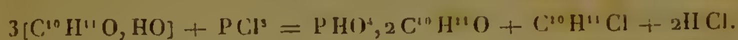
Éthérophosphite de cuivre.

J'ai préparé ce sel par double décomposition comme le sel de potasse; il ne cristallise pas et se dessèche dans le vide en une masse bleue, molle et déliquescente, qui se réduit peu à peu en donnant du cuivre métallique.

Éther amylophosphoreux (PHO^4, $2C^{10}H^{11}O$).

Lorsqu'on verse du protochlorure de phosphore dans de l'alcool amylique, il se produit une réaction très-vive; la liqueur s'échauffe beaucoup, et il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. Si l'on a soin de refroidir le vase dans lequel on opère ce mélange, il arrive bientôt un moment où la réaction s'arrête. En effet, le chlorure de phosphore ne rencontre dans l'alcool amylique qu'une seule molécule d'eau capable d'être décomposée avec facilité. Pour opérer la décomposition complète de 1 équivalent de chlorure de phosphore, il faut donc le concours de 3 équivalents d'alcool amylique; dans ces conditions, il se forme

de l'éther amylophosphoreux, du chlorhydrate d'amylène et de l'acide chlorhydrique :



$$3[C^{10}H^{11}O, HO] + PCl^3 = PHO^4, 2C^{10}H^{11}O + C^{10}H^{11}Cl + 2HCl.$$

J'ai constaté la formation du chlorhydrate d'amylène : une partie de cet éther s'échappe avec les vapeurs d'acide chlorhydrique, tandis qu'une autre partie reste mélangée avec le produit et peut en être chassée à l'aide de la chaleur.

La réaction que je viens d'indiquer n'est jamais complète. La dernière partie de l'alcool amylique ne s'éthérifie que très-difficilement, et si, pour préparer l'éther amylophosphoreux, on employait les proportions d'huile de pommes de terre et de chlorure de phosphore indiquées par la formule précédente, on n'obtiendrait qu'un produit très-impur, souillé d'une quantité notable d'alcool amylique.

Pour éthérifier complétement les dernières portions de ce corps, il est nécessaire d'ajouter un excès de chlorure de phosphore, qui se dissout sans occasionner la moindre élévation de température et de traiter ensuite le mélange par l'eau. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux naissant, l'alcool amylique ne tarde pas à s'éthérifier tout entier. Cependant un excès d'acide phosphoreux se trouvant alors en présence de l'éther amylique, il se produit, outre l'éther amylophosphoreux, une combinaison plus riche en acide phosphoreux et analogue à l'acide phosphovinique : je l'ai nommée *acide amylophosphoreux*.

Voici la marche qu'il faut suivre pour préparer l'éther amylophosphoreux.

On verse goutte à goutte 1 volume de chlorure de phosphore dans 1 volume d'alcool amylique. Le mélange étant fait, on y ajoute de l'eau avec précaution pour décomposer l'excès de chlorure de phosphore. Il est nécessaire d'opérer très-lentement, et dans un vase refroidi avec soin ; en négligeant ces précautions, on obtient un produit

impur et coloré. Quand la réaction est terminée, on ajoute à la liqueur son volume d'eau, on agite le tout, et on laisse reposer. Il se rassemble, à la surface, une couche huileuse formée d'éther amylophosphoreux et d'acide amylophosphoreux. On la décante, et on la lave à plusieurs reprises à l'eau pure pour éliminer l'acide chlorhydrique, et, finalement, à l'eau chargée de carbonate de soude pour séparer l'acide amylophosphoreux. Quand la couche huileuse est devenue neutre au papier de tournesol, elle ne consiste plus qu'en éther amylophosphoreux. On achève la purification de ce corps en le lavant encore une ou deux fois à l'eau pure, et en le chauffant à plusieurs reprises à 80 ou 100 degrés dans le vide, pour le débarrasser de l'eau et du chlorhydrate d'amylène qu'il retient encore. En le distillant dans le vide, on l'obtient parfaitement incolore, mais il est préférable de ne pas le soumettre à cette épreuve qui lui fait subir une légère altération. En effet, le résidu de la distillation est toujours acide, et le produit, distillé, renferme de l'alcool amylique, comme je m'en suis assuré par des analyses répétées.

L'éther amylophosphoreux est un liquide incolore ou légèrement coloré en jaune; son odeur est assez faible et rappelle celle de l'alcool amylique; sa saveur est très-piquante et désagréable; à 19°,5 sa densité est de 0,967. Il bout à une température élevée, en se décomposant en partie, ce qui m'a empêché de prendre sa densité de vapeur.

Il ne s'enflamme pas à l'approche d'un corps en combustion, à moins qu'il ne soit fortement chauffé. Un papier qui en est imprégné brûle avec une flamme blanchâtre et phosphoreuse, en laissant un charbon difficile à incinérer.

Lorsqu'on dirige sa vapeur à travers un tube chauffé au rouge sombre, il fournit des produits gazeux, parmi lesquels on remarque de l'hydrogène phosphoré. Conservé pendant quelque temps à l'air humide ou dans un vase mal

bouché, il finit par devenir acide en se décomposant partiellement.

Cette décomposition s'effectue d'une manière très-rapide sous l'influence des alcalis bouillants. Il distille de l'alcool amylique, et l'alcali retient de l'acide phosphoreux. L'acide nitrique attaque l'éther amylophosphoreux avec violence. Il passe des gouttelettes d'une huile jaunâtre, en même temps qu'il se manifeste une odeur très-prononcée d'acide valérianique.

Lorsqu'on le fait bouillir avec du nitrate d'argent, ce sel est complétement réduit, et l'on obtient un magma noir renfermant du phosphate d'argent. Le chlore est absorbé en grande quantité par l'éther amylophosphoreux. Au commencement de la réaction, la liqueur s'échauffe, et des vapeurs de gaz chlorhydrique ne tardent pas à se dégager. Si l'on fait intervenir la chaleur ou la lumière, on obtient des produits très-chlorés, incolores et visqueux, qui se décomposent au bout de quelque temps, en laissant dégager des vapeurs d'acide chlorhydrique. En opérant à l'obscurité et à 0 degré, j'ai réussi à obtenir un composé monochloré, qui fera l'objet d'une prochaine communication.

L'analyse de l'éther amylophosphoreux n'a pas été exempte de difficultés. A la vérité, le charbon et l'hydrogène brûlent aisément et sont faciles à doser par les procédés ordinaires. Il n'en est pas de même pour le phosphore. En attaquant la matière par l'acide nitrique concentré, on s'expose à des pertes, soit par suite d'une oxydation incomplète, soit à cause de la volatilisation ou de la projection d'une petite portion du produit. Ce procédé ne m'a jamais fourni des résultats concordants. Je me suis encore éloigné davantage du but auquel je voulais atteindre, en essayant de décomposer l'éther amylophosphoreux par un mélange de carbonate de soude et de nitre, et de doser l'acide phosphorique dans le résidu, par la méthode de M. Berthier. J'avoue que j'aurais reculé devant ces difficultés, si la bonté de mon

3.

illustre maître, qui a bien voulu me confier la balance précieuse dont il s'est servi pour les analyses de l'air, ne m'avait permis d'aborder un procédé plus simple et plus exact. Il consiste à brûler l'éther amylophosphoreux par l'oxyde de cuivre pur dans un courant de gaz oxygène, et à déterminer par des pesées exactes du tube à combustion, avant et après l'expérience, la proportion d'acide phosphorique fixé sur l'oxyde. Ce procédé, bien étudié, m'a fourni des résultats satisfaisants, et comme je pense qu'il pourra servir dans des circonstances analogues pour doser le phosphore dans les matières organiques, je crois devoir indiquer ici les précautions que nécessite son emploi. Il est indispensable de choisir pour cette analyse du verre blanc de Bohême ou de Plaine-de-Walsh, qui résiste sans se déformer à l'action d'une chaleur rouge. Il va sans dire qu'il faut employer de l'oxyde de cuivre pur, provenant de la calcination du nitrate; avant de m'en servir, j'ai toujours eu soin de le chauffer au rouge dans un courant d'oxygène. La combustion elle-même doit s'effectuer dans un courant de ce gaz pur et sec; car, si l'on se contentait de brûler la matière par l'oxyde de cuivre, et d'oxyder, à la fin de l'opération, le cuivre réduit, comme cela se pratique dans les analyses ordinaires, il serait presque impossible de se garantir de la formation de protoxyde de cuivre. Ce corps, en fondant et prenant de la cohérence, résisterait ensuite à l'action de l'oxygène. En faisant marcher le courant de gaz oxygène d'une manière lente et non interrompue pendant toute la durée de l'opération, on évite l'inconvénient que je viens de signaler, sans cependant donner lieu à des détonations.

Voici maintenant les résultats que m'ont donnés mes analyses d'éther amylophosphoreux :

I. 0gr,3735 ont donné 0,742 d'acide CO^2 et 0,347 d'eau.

II. 0gr,475 ont donné 0,947 d'acide CO^2 et 0,439 d'eau.

III. 0gr,423 ont donné 0,838 d'acide CO^2 et 0,393 d'eau.

IV. 0gr,500 ont donné 1,002 d'acide CO^2 et 0,471 d'eau.

V. 0gr,766 ont donné 1,518 d'acide CO^2 et 0,723 d'eau.

VI. 1gr,1305, traités pendant quarante-huit heures par l'acide nitrique bouillant et ensuite par une quantité pesée de litharge pure, ont donné 0,299 d'acide phosphorique.

VII. 1gr,065, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,313 d'acide phosphorique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Par l'acide nitrique. VI.	Par l'oxygène. VII.
Carbone........	54,17	54,36	54,02	54,65	54,04	"	"
Hydrogène......	10,32	10,26	10,32	10,46	10,47	"	"
Phosphore......	"	"	"	"	"	11,75	13,06

Un autre échantillon a donné :

VIII. 0gr,383 d'éther ont fourni 0,764 d'acide CO^2 et 0,360 d'eau.

IX. 1gr,072, brûlés par l'oxyde de cuivre pur dans un courant d'oxygène, ont donné 0,310 d'acide phosphorique.

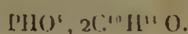
Ce qui donne, en centièmes :

	VIII.	IX
Carbone	54,39	"
Hydrogène	10,43	"
Phosphore..................	"	12,85

Le calcul exige :

	$PHO^4, 2C^{10}H^{11}O$
Carbone.....................	53,81
Hydrogène..................	10,31
Phosphore....................	14,34
Oxygène......................	21,54
	100,00

On remarque que ces analyses ont donné un léger excès de carbone, et que le chiffre trouvé pour le phosphore est trop faible. Cette circonstance s'explique facilement par la présence d'un peu d'alcool amylique ou de chlorure d'amylène dans le produit analysé. Ces deux corps sont, en effet, beaucoup plus riches en carbone que l'éther amylophosphoreux. Malgré cette imperfection inévitable pour un corps aussi complexe et aussi difficile à purifier, les analyses précédentes conduisent nécessairement à la formule



$$PHO^4, 2C^{10}H^{11}O.$$

Si l'éther amylophosphoreux contenait de l'acide phosphoreux anhydre, et, par conséquent, 1 équivalent d'eau de moins que ne l'indique la formule précédente, on aurait dû obtenir 56,1 pour 100 de carbone, et 14,9 pour 100 de phosphore, chiffres qui s'éloignent notablement de ceux que l'analyse a donnés.

L'éther amylophosphoreux, distillé dans le vide, a donné jusqu'à 54,9-55,3 pour 100 de carbone; mais il contient évidemment de l'alcool amylique ou des produits de sa décomposition, puisque le résidu de la distillation est toujours fortement acide.

Acide amylophosphoreux (PHO^4, $C^{10}H^{11}O$, HO).

Cette combinaison correspond à l'acide éthérophosphoreux; elle se forme, en même temps que l'éther amylophosphoreux, par l'action du protochlorure de phosphore sur l'alcool amylique. En traitant le liquide huileux provenant de cette réaction, et lavé d'abord à l'eau pure, par une solution de carbonate de soude, ce sel y détermine une vive effervescence; l'acide se dissout et l'éther amylophosphoreux reste, pourvu que les liqueurs soient un peu étendues. Dans le cas contraire, tout se dissout; mais en étendant la liqueur avec de l'eau, il est facile de séparer l'éther amylophosphoreux, qui se précipite à l'état de gouttelettes, et finit par se rassembler à la surface du liquide. On le sépare par décantation, et l'on agite la solution aqueuse d'amylophosphite de soude avec un peu d'éther, pour la débarrasser de l'éther amylophosphoreux qu'elle retient encore. La liqueur aqueuse est ensuite précipitée par l'acide chlorhydrique qui détermine un trouble très-considérable, et la séparation d'une couche huileuse d'acide amylophosphoreux. Ce liquide surnage d'abord, parce qu'il renferme un peu d'éther sulfurique; mais celui-ci s'étant volatilisé, l'acide, naturellement plus lourd que l'eau, se rassemble au fond du vase. Pour le séparer d'un peu de chlorure de sodium qu'il retient encore, on le

redissout dans l'eau pure, et l'on précipite la dissolution par l'acide chlorhydrique. Il suffit ensuite de séparer la couche huileuse de l'eau surnageante, de la chauffer légèrement, et de l'exposer dans le vide, pour chasser un peu d'eau et quelques traces d'acide chlorhydrique, et obtenir l'acide amylophosphoreux à l'état de pureté.

C'est un liquide huileux d'une densité supérieure à celle de l'eau. Récemment préparé, il est presque inodore ; sa saveur est très-acide.

Exposé à l'action de la chaleur, il se décompose en fournissant des produits qui brûlent avec une flamme très-fuligineuse, et en laissant un résidu d'acide phosphoreux qui se décompose lui-même, lorsque la température s'élève, en hydrogène phosphoré et acide phosphorique.

Récemment préparé, il se dissout entièrement dans l'eau pure ; l'acide chlorhydrique le précipite de cette dissolution. J'ai remarqué qu'il refuse de se dissoudre dans l'eau lorsqu'on le précipite après l'avoir conservé pendant longtemps à l'état d'amylophosphite de soude. L'acide, préparé depuis quelque temps, ne se dissout jamais complétement dans l'eau. Cette dissolution s'altère d'ailleurs rapidement en se décomposant en alcool amylique et en acide phosphoreux.

L'acide amylophosphoreux est complétement soluble dans les alcalis, et dissout les carbonates alcalins avec effervescence.

Les dissolutions réduisent les sels d'argent.

Trois échantillons différents ont donné à l'analyse les résultats suivants.

I. $0^{gr},5635$ de matière ont donné 0,8095 d'acide CO^2 et 0,436 d'eau.

II. $0^{gr},442$ ont donné 0,638 d'acide CO^2 et 0,341 d'eau.

III. $0^{gr},583$ ont donné 0,850 d'acide CO^2 et 0,452 d'eau.

IV. $0^{gr},610$ ont donné 0,886 d'acide CO^2 et 0,466 d'eau.

V. $1^{gr},014$, brûlés par l'oxyde de cuivre pur dans un courant d'oxygène, ont fourni 0,450 d'acide phosphorique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calcul.
Carbone.........	39,17	39,34	39,75	39,60	"	39,21
Hydrogène.......	8,58	8,53	8,61	8,48	"	8,49
Phosphore.......	"	"	"	"	19,72	20,91
Oxygène.........	"	"	"	"	"	31,39
						100,00

ce qui s'accorde avec la formule



$$PHO^4, C^{10} H^{11} O, HO.$$

Les combinaisons que forme l'acide amylophosphoreux avec les bases sont peu définies et se décomposent très-facilement. Je n'ai pu obtenir les sels de potasse et de soude qu'à l'état gélatineux.

Le sel de baryte se dessèche dans le vide en une masse molle, déliquescente, très-soluble dans l'eau.

Le sel de plomb est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. C'est un précipité cailleboteux qui, même à l'état sec, ne tarde pas à se décomposer et à répandre une odeur très-prononcée d'alcool amylique lorsqu'on le conserve à l'air humide.

Conclusions.

J'ai établi, dans ce Mémoire, les faits suivants :

1°. L'acide hypophosphoreux est un acide monobasique ; les sels qu'il forme avec les bases retiennent tous 2 équivalents d'eau ;

2°. L'acide phosphoreux est un acide bibasique ;

3°. Les phosphites neutres retiennent au moins 1 équivalent d'eau, dont les éléments sont unis intimement à ceux de l'acide phosphoreux lui-même ;

4°. L'acide phosphoreux a une grande tendance à former des sels acides qui renferment au moins 2 équivalents d'eau ;

5°. Cet acide forme avec l'alcool ordinaire et l'alcool amylique des acides analogues à l'acide phosphovinique ;

6°. Il s'unit à 2 molécules d'éther amylique pour former l'éther amylophosphoreux :

7°. On retrouve, dans les combinaisons éthérées de l'acide phosphoreux, l'équivalent d'eau nécessaire à la constitution de cet acide.

De ces faits on peut déduire les conséquences théoriques suivantes :

Considérés d'après la théorie de Lavoisier, tous les acides du phosphore forment une série dont les différents termes dérivent les uns des autres par substitution. L'acide phosphoreux est de l'acide phosphorique dans lequel 1 équivalent d'oxygène a été remplacé par 1 équival. d'hydrogène ; dans l'acide hypophosphoreux, ce sont 2 molécules d'hydrogène qui ont pris la place de 2 molécules d'oxygène

Acide phosphorique.............	$PO^5 + 3HO$,
Acide phosphoreux..............	$P(HO^4) + 2HO$,
Acide hypophosphoreux	$P(H^2O^3) + HO$.

Ces relations ressortent d'une manière tout aussi évidente, si l'on envisage les acides dont il s'agit d'après la théorie de Davy. On a alors :

ACIDES MONOBASIQUES.	ACIDES BIBASIQUES.	ACIDES TRIBASIQUES.
PHO^6 Acide métaphosphorique.	PH^2O^7 Acide paraphosphorique.	PH^3O^8 Acide phosphorique.
PH^3O^5 Inconnu.	PH^3O^6 Acide phosphoreux.	"
PH^3O^4 Acide hypophosphoreux.	"	"

On voit que la quantité d'hydrogène demeure constante pour les acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique, et que le pouvoir basique de ces acides augmente avec la proportion d'oxygène. Si l'on admet que l'acide

hypophosphoreux dérive de l'acide métaphosphorique, on s'explique aisément pourquoi il ne renferme qu'une seule molécule d'hydrogène capable d'être remplacée par un métal; de même que l'on comprend que l'acide phosphoreux dérivant d'un acide bibasique puisse renfermer deux molécules d'hydrogène basique.

Il semblerait, d'après cela, que la théorie de Davy se prête mieux que celle de Lavoisier à l'explication des faits qui sont consignés dans ce Mémoire. Les formules



$$PH^3O^4, \; PH^3O^6 \quad \text{et} \quad PH^3O^8,$$

qui représentent les acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique, sont d'ailleurs indépendantes de toute hypothèse sur l'arrangement intime des molécules; et aujourd'hui, où les questions moléculaires sont encore entourées de tant d'obscurité, il convient peut-être de préférer la notation la plus simple, celle qui est, en définitive, l'expression directe des analyses.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.